

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mugumaoderha Cubaka, Mac

Award date:
2011

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du
(Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique
d'un film mince de M déposé sur les
surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mac Mugumaoderha Cubaka

2011

Université de Namur



Thèse (Dissertation)

"Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)"

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac

Abstract

A detailed picture of the thermally activated processes occurring at the Co/ZnO or Mn/ZnO interfaces is obtained by a combination of a wide range of techniques. The low energy electron diffraction, the scanning tunnelling microscopy and spectroscopic techniques based on Auger electron, on high energy X-ray: X-ray photoelectron and absorption spectroscopies and on the kinematical X-ray standing wave method allow not only to investigate the interaction at the heterojunction but also to describe in detail the thermal structure transformations and diffusion process. At room temperature, the growth of a few monolayers of the transition metal M (M = Co or Mn) proceeds by the nucleation of 3D nanometer-sized clusters on the polar flat surface of a ZnO single crystal. Progressive annealing up to ~1000 K allows separating the various interfacial reactions. At the lowest annealing temperature, M clusters coalesce while keeping their metallic character. The thin film is gradually oxidized to M²⁺ and a thin M rich Zn_xM_{1-x}O layer is formed. For M = Co, it is observed that rocksalt CoO phases may [...]

Référence bibliographique

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac. *Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)*. Prom. : Sporken, Robert (2011)

Chapitre 3 Concepts théoriques : Diffusion, Multiplets de photoémission

3.1 La diffusion thermique dans les solides

3.1.1 Introduction

Quand deux matériaux A et B sont mis en contact et chauffés, la diffusion de leurs atomes l'un dans l'autre peut se voir accélérée. La diffusion peut procéder soit par un mécanisme lacunaire, soit par des sites interstitiels, soit par d'autres mécanismes suivant la nature du matériau. En pratique, la diffusion joue un rôle essentiel dans de nombreuses technologies telles que la fabrication de céramiques, de semi-conducteurs, de cellules solaires, ou encore la solidification des métaux (traitement au carbone et à la chaleur). Dans le cadre de cette thèse, la fabrication du (Zn,M)O, se fait par diffusion thermique d'un film mince de M déposé initialement sur un substrat de ZnO.

Expérimentalement, la détermination des profils de diffusion requiert des techniques destructives comme le profilage de profondeur (par XPS, ToF-SIMS, AES) [1]. Soit un film mince d'un matériau B déposé sur un substrat A que l'on incorpore par recuit dans le substrat. Une description analytique de la modification de l'intensité des pics XPS au cours des étapes de diffusion peut permettre de proposer un profil de diffusion de l'adsorbat B dans A. A partir de ce profil, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D de B dans A.

3.1.2 Description analytique

3.1.2.1 Signal de volume d'un matériau homogène

Considérant que les aspects techniques de l'expérience de photoémission (conditions géométriques, facteur de transmission de l'analyseur, le flux de photons, énergie de photons, etc.) sont constants, l'intensité $I_{B,A}$ du signal de photoélectrons provenant d'un niveau énergétique donné du matériau B uniformément distribué dans A peut s'écrire comme :

$$I_{B,A} \propto \sigma_B \cdot \lambda_{B,A} \cdot C_{B,A} \quad (3.1)$$

où σ_B est la section efficace de photoémission du niveau considéré, $\lambda_{B,A}$ est la longueur d'atténuation du signal de B dans A (*EAL* pour *effective attenuation length* [2]) et $C_{B,A}$ est la concentration atomique du matériau B dans A. Dans le cas où B est

incorporé dans un composé de A et C , le rapport des intensités relatives à un niveau électronique de B dans ce composé est :

$$\frac{I_{B,A}}{I_{B,C}} = \frac{\lambda_{B,A} \cdot C_{B,A}}{\lambda_{B,C} \cdot C_{B,C}} \quad (3.2)$$

L'utilisation de EAL n'est plus valable car ces valeurs sont peu connues pour des matériaux composés ; c'est le cas de semi-conducteurs binaires comme le ZnO qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse [2]. Par conséquent, en pratique pour l'analyse des données XPS et AES, nous considérerons que la diffusion élastique peut être négligée et donc que EAL est équivalent au libre parcours moyen inélastique, $IMFP$ (*Inelastic Mean Free Path*). Or, l' $IMFP$ peut, sur base du modèle proposé par Tanuma *et al.*, être décrit par l'équation communément appelée TPP-2M [3,4] :

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]} (\text{\AA}) \quad (3.3)$$

où E est l'énergie des électrons (en eV), $E_p = 28,8 \times (N_v \rho / M)^{1/2}$ est l'énergie des plasmons de volume (en eV), N_v est le nombre d'électrons de valence par atome ou par molécule de masse (atomique ou moléculaire) M et ρ la masse volumique (en $g.cm^{-3}$).

Les paramètres β , γ , C et D sont définis respectivement par

$$\begin{aligned} \beta &= -0,10 + \frac{0,944}{(E_p^2 + E_g^2)^{1/2}} + 0,069 \rho^{0,1} \\ \gamma &= -0,191 \rho^{-0,5}, \quad C = 1,97 - 0,91U, \quad D = 53,4 - 20,8U, \quad U = \rho N_v / M \end{aligned} \quad (3.4)$$

L'équation (3.3) sera utilisée dans la suite pour l'analyse de la variation des intensités de photoélectrons correspondant aux niveaux Mn 2p, Zn 3s et O 1s après le dépôt du film de Mn, l'oxydation et la diffusion.

3.1.2.2 Signal provenant d'un film mince homogène

Le signal de photoémission est exponentiellement atténué par la matière en XPS. Soit $I_{0,A}$ l'intensité du signal en provenance du substrat A . Quand A est couvert par un film mince B d'épaisseur d , l'intensité du signal en provenance de A tel qu'atténué par B s'écrit

$$I_A = I_{0,A} \cdot e^{-d/\lambda}, \quad (3.5)$$

On peut aussi écrire l'expression de l'intensité I_B du signal en provenance de la couche uniforme déposée comme suit :

$$I_{B,d} = I_{0,B} \cdot (1 - e^{-d/\lambda}), \quad (3.6)$$

où $I_{0,B}$ est l'intensité du signal qui proviendrait d'une couche semi-infinie.

Ces expressions sont valables pour une émission normale des électrons. Si les électrons sont émis sous un angle θ par rapport à la normale à la surface, on devra en tenir compte en multipliant le libre parcours moyen par $\cos\theta$. En plus elles ne sont vraies que dans l'hypothèse d'une couche uniforme et doivent être ajustées dans le cas d'un substrat partiellement recouvert.

3.1.2.3 Signal provenant d'un profil de diffusion

Soit Q la quantité de matière contenue dans le film mince B déposé sur le substrat A et qui y a été incorporée par recuit après un temps t . Dans ce cas les expressions définies au §3.1.2.1 ne suffisent plus pour déterminer l'intensité $I_{B,A}$ du signal émis par B incorporé dans A . En effet, suivant la nature du processus de diffusion, la concentration atomique $C_B(z,t)$ de B , dans A varie perpendiculairement à la surface du matériau et satisfait à une solution spécifique de la deuxième loi de Fick telle que

$$C_{B,A}(z,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (3.7)$$

où D est le coefficient de diffusion B dans A . Il est dépendant de la température.

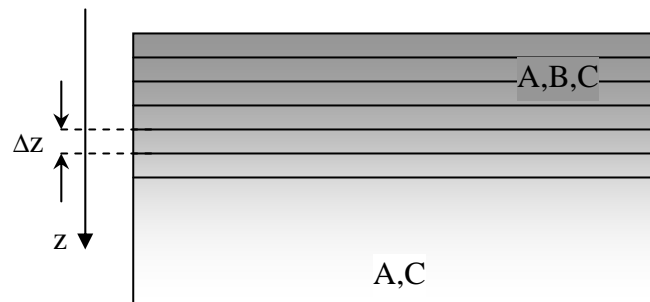


Figure 3. 1 : Structure d'un matériau A-C contenant un matériau B

Un des objets de ce chapitre est d'exprimer $I_{B,A}$ en fonction de $C_B(z,t)$. Nous montrerons dans la suite qu'à partir de la mesure des intensités XPS après diffusion, il est possible proposer un profil de diffusion et de déduire le cas échéant le coefficient de diffusion D d'un matériau B dans un matériau A .

Analytiquement, la solution est donnée par l'expression de $I_{B,A}$ comme somme des signaux $I_{B,A,\Delta z}$ émis par des films très fins d'épaisseur Δz situé à une profondeur croissante par rapport à la surface du matériau (Figure 3. 1). Suivant l'équation (3.2) et compte tenu du fait que $C_{B,A}(z,t)$ varie suivant z , nous pouvons réécrire $I_{0,B}$ comme suit :

$$I_{0,B}(z) = I_B \frac{C_{B,A}(z,t)}{C_B} \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \quad (3.8)$$

avec I_B l'intensité du signal émis par un matériau de référence contenant une distribution homogène de B et C_B la concentration atomique de B dans ce matériau. Dans cette équation $C_{B,A}(z,t)$ est donné par l'expression (3.7). Il faut aussi tenir compte du fait que le signal en provenance d'une profondeur z est atténué par les couches infinitésimales au-dessus, d'où

$$I_{B,A} = \sum_{n=0}^{\infty} (I_{B,\Delta z}(z) e^{-n\Delta z/\lambda}) \quad (3.9)$$

avec

$$I_{B,\Delta z}(z) = I_{0,B}(z) \cdot (1 - e^{-\Delta z/\lambda}) \quad (3.10)$$

Ces sont ces relations que nous allons appliquer dans la suite pour l'analyse de la diffusion du Mn dans le ZnO.

3.2 La multiplicité d'états électroniques en photoémission

3.2.1 Introduction

La spectroscopie de photoélectrons constitue une des techniques de base utilisées dans cette thèse pour l'étude de la structure électronique du (Zn,M)O.

Dans un spectre de photoélectrons on retrouve différentes composantes relatives à différentes informations : la raie principale, les raies multiples (différentes composantes chimiques, multiplicités de spin, les satellites, les pics de perte d'énergie), les raies Auger, etc., qui toutes apparaissent sur un fond inélastique.

Chaque raie est caractérisée par son intensité, sa largeur à mi-hauteur, sa forme (la plupart du temps asymétrique) et sa position, associée à l'énergie de liaison des électrons pour la raie principale.

Tout changement de l'une des caractéristiques du spectre est porteur d'une information chimique ou physique. Pour une explication complète et pour interpréter différentes observations expérimentales, il est nécessaire de recourir à des descriptions théoriques du phénomène de photoémission tenant compte des différentes interactions interatomiques et intra-atomiques. Ainsi dans notre cas, pour le calcul des spectres de photoélectron des oxydes de cobalt et de manganèse, nous avons utilisé le code CTM4XAS, version 3.1., conçu par de Groot [5]. Après être revenu sur les notions telles que le couplage spin-orbite, les états multiplets et le transfert de charge, nous donnerons ensuite une description du fonctionnement de ce logiciel (§3.2.4).

3.2.2 Couplage spin-orbite et notation des multiplets atomiques

Pour un électron de moment magnétique de spin (s) sur une orbitale de moment angulaire orbital (l), il existe une interaction (un couplage) entre s et l telle que le moment angulaire total du système est :

$$j = |l \pm s|$$

Cette interaction explique la séparation des raies (en anglais *spin-orbit splitting*) qu'on observe dans certains spectres de photoélectrons.

Le nombre de niveaux énergétiques correspondants à ces séparations pour chaque valeur de j est appelée la dégénérescence de l'état et vaut $2j + 1$.

Ainsi, pour un électron ($s=1/2$ et $m_s = \pm 1/2$) d'orbitale

- $s, l=0, j = 1/2$ d'où un pic unique : singulet en XPS

- $p, l=1, j= 1/2$ et $3/2$, d'où deux niveaux différents, on parle de doublet en XPS.

- d , $l=2$, $j= 3/2$ et $5/2$ et

- f , $l=3$, $j=5/2$ et $7/2$, présentent également des doublets.

Il faut noter que la plus petite valeur de j correspond au pic de grande énergie de liaison et inversement. La séparation des niveaux est une fonction croissante du nombre d'électrons Z et au nombre quantique principal (n) et fonction décroissante de la distance par rapport au noyau atomique.

La configuration électronique d'un atome à plusieurs électrons est décrite par le moment orbital L , le moment de spin S et le moment angulaire total par J tel que $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ [6,7].

En l'absence du couplage spin-orbite, tous les termes de même L et S ont la même énergie correspondent à un niveau d'énergie $(2L+1) \times (2S+1)$ fois dégénéré. Quand le couplage spin-orbite est important, le terme éclate en niveaux d'énergie suivant leur valeur de J , chaque nouveau niveau étant $2J+1$ fois dégénéré.

Ainsi on symbolise chaque terme par $^{2S+1}X_J$, où X vaut S , P , D et F pour L égal à 0 , 1 , 2 et 3 , respectivement. Un électron d'une orbitale s sera noté $^2S_{1/2}$, celui d'une orbitale p par : $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$.

Pour trouver le symbole LS de la configuration $3d^1 4d^1$, il suffit d'effectuer le produit direct des symboles individuels des électrons $3d$ et $4d$. Il faut multiplier L et S de ces deux termes séparément. L et S étant considérés comme des vecteurs, les produits ont les valeurs possibles suivantes : $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$ et $|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$. Pour $^2D \times ^2D$, ce qui donne $L = 0, 1, 2, 3$ ou 4 et $S = 0$ ou 1 . On a ainsi 10 symboles LS pour la configuration $3d^1 4d^1$. Si on tient compte du couplage spin-orbite, on trouve 18 termes qui sont respectivement, 1S_0 , 1P_1 , 1D_2 , 1F_3 , 1G_4 , 3S_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 3D_1 , 3D_2 , 3D_3 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 3G_3 , 3G_4 et 3G_5 .

Dans le cas d'un ion ou d'un atome de métal de transition, la configuration à l'état initial est notée $3d^N$. A l'état final, avec par exemple un trou $2s$ ou $3p$, la configuration sera notée $2s^1 3d^{N+1}$ ou $3p^5 3d^{N+1}$.

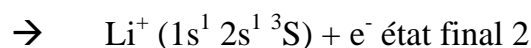
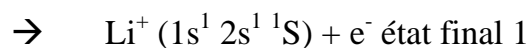
De manière générale, la dégénérescence d'une configuration $3d^N$ est :

$$\binom{10}{N} = \frac{10!}{(10-N)!N!} \quad (3.11)$$

3.2.3 Le transfert de charge

Dans les oxydes des métaux de transition M, la photoémission d'un électron de cœur d'un atome de M est souvent accompagnée d'un transfert d'électron à partir des atomes d'oxygène qui l'entourent (ligands). Ceci a pour conséquence d'améliorer l'écrantage du trou résultant de la photoionisation. On peut ainsi avoir plusieurs états électroniques finals en fonction du nombre d'électrons transférés à M. Ce sont ces multiples états finals qui conduisent à ce qu'on appelle structures multiplets par transfert de charge.

Il existe d'autres structures multiples qui s'expliquent par exemple par l'éclatement occasionnel d'une orbitale *s*. Celles-ci s'expliquent par la multiplicité d'états finals lors de la photoémission à partir d'une couche complète en présence d'une couche incomplète. Par exemple pour le lithium (Li), un état initial $\text{Li}(1s^2 2s^1 {}^2S)$ peut conduire aux états finals suivants



Dans les oxydes des métaux de transition, en XPS, les multiplicités liées au transfert de charge sont plus importantes que celles liées à la présence d'une couche incomplète [6]

3.2.4 Paramètres du programme CTM4XAS.

Le code CTM4XAS (pour Charge Transfer Multiplet for X-ray Absorption Spectroscopy) est basé sur le modèle d'Anderson de multiplets et de transfert de charge [6,8,9]. Il permet de simuler des spectres d'absorption X (XAS), de dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD), d'émission (XES) ou de diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS) et de XPS pour les composés des métaux de transition. Il est en constant développement et les versions futures du programme intégreront d'autres possibilités [5,9]. Nous l'avons utilisé pour calculer les spectres XPS dans le composé de Mn et de Co.

Nous allons brièvement décrire les paramètres qui interviennent dans ce modèle de calcul et que nous utilisons dans nos calculs.

Le CTM4XAS inclut à la fois les configurations cd^N et $\underline{cd}^{N+1}L$, où c représente le trou de cœur (exemple $2p^5$), d^N le nombre d'électrons N sur le niveau énergétique d , et L , le trou sur l'orbitale $2p$ du ligand résultant du transfert d'électron. Il fournit donc une description théorique des spectres de photoémission tenant compte à la fois des interactions coulombiennes et d'échange interatomiques et intra-atomiques.

3.2.4.1 Symétrie sphérique de l'ion et caractère atomique

1°- Les ions qui nous intéressent et pour lesquels nous calculons le spectre de photoélectron quand un trou est créé sur le niveau de cœur $2p$ sont le Co^{2+} et le Mn^{2+} .

De l'état initial à l'état final on a les configurations électroniques : $2p^6 3d^N \rightarrow 2p^5 3d^{N+1}e^-$.

Le modèle tient compte du transfert de charge inhérent au spectre de photoémission [6], c'est-à-dire en faisant interagir deux configurations dans l'état initial, ainsi que deux configurations dans l'état final.

Pour l'état initial on tient compte de l'interaction entre les configurations $2p^6 3d^N$ et $2p^6 3d^{N+1}\underline{L}$. Pour l'état final, on fait interagir la configuration $2p^5 3d^{N+1}e^-$ avec la configuration de transfert de charge correspondante : $2p^5 3d^{N+1}L+e^-$. Nous y reviendrons à la section 3.2.4.3.

2°- Le caractère atomique intervient dans le calcul via deux paramètres tels que les *intégrales de Slater* [10] et le couplage spin-orbite.

- la valeur des *intégrales de Slater* F_{dd} (deux électrons d en interaction) et F_{pd} (interaction entre un électron d et un électron p) peut être réduite par rapport à leur valeur pour l'ion libre en symétrie sphérique, afin de tenir compte de l'existence de liaisons chimiques au sein du solide. Ce facteur de réduction est compris entre 0 et 1 : 0.8 par exemple signifie que les intégrales de Slater valent 80 % de leur valeur pour l'ion libre. Cette valeur de 0.8 est considérée comme standard pour de nombreux oxydes.

- *Couplage spin-orbite* : la valeur du couplage spin-orbite peut être réduite par rapport au cas de l'ion libre, et ceci indépendamment pour l'orbitale de cœur et l'orbitale de valence ($2p$ et $3d$, respectivement, dans le cas d'une absorption $2p^6 3d^N \rightarrow 2p^5 3d^{N+1}$). A nouveau ce facteur de réduction est compris entre 0 et 1. On conserve en général ce facteur proche de 1 pour reproduire correctement le spectre.

3.2.4.2 Effet du champ cristallin

1°- Les *paramètres de champ cristallin* changent selon que l'atome de Co ou de Mn se trouve dans une symétrie octaédrique (O_h) ou symétrie tétraédrique (T_d) par rapport à ces ligands. Le champ ajusté par un paramètre $10Dq$ dont une valeur négative implique une symétrie tétraédrique.

3.2.4.3 Effet de l'hybridation métal-ligand

La covalence de la liaison chimique peut être prise en compte par un modèle d'hybridation entre les orbitales $3d$ de l'atome absorbeur et les orbitales des ligands. L'hybridation est réalisée par une interaction entre deux configurations. On peut ainsi tenir compte des différents paramètres ci-dessous, discutés en détail pour les métaux de transition par Bocquet et Fujimori [8]:

1°- l'énergie de transfert de charge Δ donnant la différence en énergie (en eV) dans l'état initial entre les centres de gravité des deux configurations, $3d^N$ et $3d^{N+1}L$:

$$\Delta = E(3d^{N+1}L) - E(3d^N)$$

2°- l'énergie de répulsion coulombienne des électrons $3d$ U_{dd} donné par

$$U_{dd} = E(3d^{N+1}) + E(3d^{N-1}) - 2 E(3d^N) \text{ en eV.}$$

3°- l'énergie d'interaction entre le trou $2p$ et les électrons $3d$, U_{pd} . On l'ajuste de telle sorte que la différence $U_{pd} - U_{dd}$ soit de l'ordre de 1 à 2 eV.

4°- l'énergie d'hybridation entre les orbitales d_{xy} , d_{yz} , ou d_{zx} (resp. $d(3z^2 - y^2)$ ou $d(x^2 - y^2)$) du métal et les orbitales p du ligand : T_σ (resp. T_π). En effet les orbitales d s'hybrident différemment avec les orbitales du ligand. Dans le cas d'une symétrie O_h par exemple, les orbitales e_g forment des liaisons σ avec celles du ligand alors que les t_{2g} forment des liaisons π . En symétrie tétraédrique, il suffira de permuter les valeurs de T_σ et T_π

utilisées dans une symétrie octaédrique. Ce qui signifie que si pour O_h si $T_\sigma/T_\pi > 1$, alors $T_\sigma/T_\pi < 1$ pour T_d .

3.2.4.4 Tracé du spectre

Dans le calcul, il est possible de tenir compte de la durée de vie du trou de cœur (en eV) et de résolution instrumentale. Ceci est rendu possible par la modification des élargissements Lorentzienne et Gaussienne lors de la représentation de spectres calculés.

La température $T(K)$ à laquelle l'échantillon a été analysé (~300 K) peut aussi être incluse dans le calcul. Pour le CoO par exemple, l'influence de la température a été démontrée sur le spectre résultat du calcul [9 et réf. internes]. En effet, le couplage spin-orbite des états $3d$ peut être influencé par la température.

Références

-
- [1] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd Ed., Vol 1-Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. John Wiley & Sons, Chichester (1996), p. 144.
 - [2] A. Jablonski and C.J. Powell, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **100** (1999), 137.
 - [3] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **35** (2003), 268.
 - [4] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **43** (2011), 689.
 - [5] <http://www.anorg.chem.uu.nl/CTM4XAS/>, disponible gratuitement.
 - [6] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of solids*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2008).
 - [7] F. de Groot, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005), 31.
 - [8] A.E. Bocquet and A. Fujimori, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82** (1996), 87.
 - [9] E. Stavitski and F.M.F. de Groot, *Micron*, **41** (2010), 687.
 - [10] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, U. California Press, Berkeley (1981).